



PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE OXICARBUROS DE METALES DEL GRUPO IVB

A.D. Mazzoni* – M.S. Conconi⁺

CETMIC (Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica)
Cno. Centenario y 506. C.C. 49 (B1897ZCA) M.B.Gonnet. Buenos Aires. Argentina.

E-mail: cetmic@netverk.com.ar

* CONICET y UNLP -⁺ CICIPBA.

RESUMEN

Los metales del grupo IV B (Ti, Zr, Hf) presentan una serie de carburos y oxcarburos de interés científico y tecnológico. Muchos de estos compuestos pertenecen al subsistema “MO – MC” del sistema pseudoternario “MO - MN - MC” (Donde M= Ti, Zr o Hf).

En este trabajo se prepararon compuestos pertenecientes a “MO - MC” mediante reacciones de carborreducción de óxidos MO₂ en atmósfera de Argón, empleando temperaturas en el rango 1250 – 1650°C y tiempos de 120 min.

Los productos formados fueron caracterizados por DRX, ajustando sus constantes de celda mediante el método de Rietveld. También se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM) en la caracterización de los polvos. Adicionalmente, la reacción de carborreducción fue seguida por pérdida de peso

Palabras claves: Carborreducción, anatasa, badeleyita, oxcarburos, carburos.

INTRODUCCIÓN

Los metales del grupo IV B como titanio (Ti) y zirconio (Zr) presentan sistemas pseudoternarios del tipo “MO – MN – MC” (donde M= metal). Así, el sistema “TiO – TiN – TiC” fue estudiado por Neuman et al. ⁽¹⁾ (Figura 1) y el “ZrO – ZrN – ZrC” por Constant et al. ⁽²⁾ (Figura 2). En ambos casos se forma una única fase cuaternaria M(C,N,O) cúbica cuyo parámetro a_0 es función de la composición. Las fases M(C,N,O) poseen amplios rangos de composición dependientes del metal (Zr,Ti) y de la temperatura de equilibrio ^{(1),(2)}. Dentro de estos rangos de composición quedan



cubiertos por lo menos en parte los ejes MO – MC. Así, tenemos una serie de oxycarburos $M(C,O)$ cúbicos similares a las fases $M(C,N,O)$ ⁽³⁾, ⁽⁴⁾.

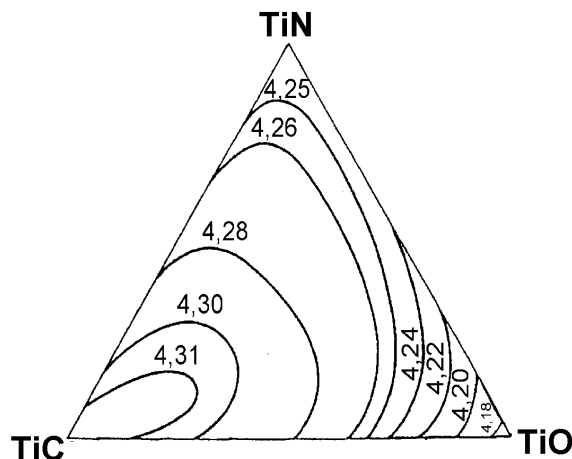


Figura 1: Diagrama pseudoternario del sistema TiN – TiC - TiO ⁽¹⁾

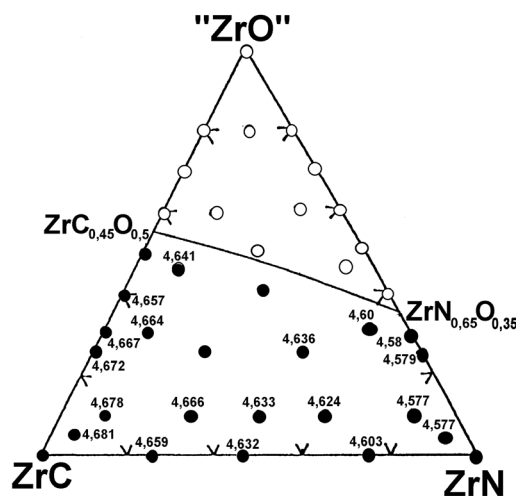


Figura 2: Diagrama pseudoternario del sistema ZrN – ZrO – ZrC ⁽²⁾

Estos oxycarburos pueden caracterizarse apropiadamente usando el método de Rietveld por difracción de rayos x (DRX). Este método fue desarrollado por Hugo Rietveld en 1969 ⁽⁵⁾, con el fin de refinar estructuras cristalinas usando datos de difracción de neutrones. Actualmente se ha extendido su uso para realizar análisis de estructura y defectos cristalinos, medición de parámetros reticulares y análisis cuantitativo en difracción de polvos por rayos X. El método consiste en ajustar,



punto a punto, las intensidades calculadas (y_i^{cal}) correspondientes a todo el espectro, con las experimentales (y_i^{obs}) basándose en un determinado modelo de estructura cristalina, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras características de la muestra. Los parámetros incluidos en el modelo son refinados hasta obtener el mejor ajuste de cuadrados mínimos de los miles de y_i pertenecientes al difractograma. Las intensidades y_i^{cal} son calculadas según:

$$y_i^{cal} = \sum_p S_p \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (A)$$

donde S_p es el factor de escala de la fase p , K representa los índices de Miller para una reflexión de Bragg, L_K contiene los factores de Lorentz, Polarización y multiplicidad, ϕ es la función del perfil de la reflexión, P_K es la función de orientación preferencial, A es un factor de absorción, F_K es el factor de estructura de la K -ésima reflexión de Bragg e y_{bi} es la intensidad del fondo en el punto i ⁽⁵⁾.

La síntesis de estos compuestos se realiza comúnmente por reacciones TiO , TiC en Argón o ZrO_2 , Zr , ZrC en Argón ⁽³⁾, ⁽⁴⁾. Un método alternativo de obtención de estas fases es la utilización de reacciones de carborreducción en Argón de los óxidos MO_2 (TiO_2 , ZrO_2).

En este trabajo estudiamos este último método de obtención, caracterizando los productos mediante DRX (Rietveld), SEM y medición de la pérdida de peso.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las materias primas utilizadas fueron badeleyita (ZrO_2) Riedel-de Haën de Alemania con contenido ($ZrO_2 + HfO_2$) superior al 99%, anatasa Fluka (TiO_2) de pureza superior al 99% y negro de humo (97 % carbón fijo, 1 % de cenizas, 2 % de volátiles y una superficie BET de 45 m²/g). Todos los polvos tienen $d_{50} < 5 \mu m$. El Argón empleado posee contenidos de O_2 y H_2O menores a 5ppm.

Las muestras fueron preparadas por mezclado en húmedo de las cantidades calculadas de los reactivos, siendo luego secadas y prensadas a 39 Mpa. en cilindros de 2 mm de altura y 10 mm de diámetro. Las muestras se denominaron con una letra y la relación C/ MO_2 . Se utilizó la letra A para las muestra preparadas a partir de anatasa y la letra B para las muestras a partir de badeleyita. Así, tenemos



las muestras A200 ($C/TiO_2 = 0.200$), A280, A360, A430 y A500 y las muestras B180 ($C/ZrO_2=0.180$), B210, B240, B300 y B450.

Se utilizó un reactor horizontal de alúmina, con circulación de argón. La presión utilizada fue de 0,05 Mpa. por encima de la atmosférica el caudal en la mayoría de las corridas fue 1 l/ min. Las experiencias fueron realizadas en el rango de 1250 °C a 1650 °C, con tiempos de reacción de 120 min. y las rampas de temperaturas fueron de 10°C/ min. tanto de subida como de bajada. La circulación de Ar se mantiene durante el enfriamiento hasta los 200 °C.

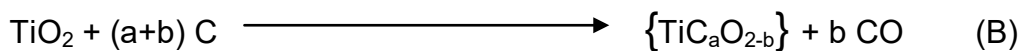
Las fases cristalinas fueron caracterizadas por difracción de rayos X empleando un Goniómetro Philips 3020 con un controlador PW 3710, empleando radiación $Cu-K\alpha$, filtro de Ni, 40 kV-20 mA. No se utilizó monocromador. El barrido fue realizado entre 10° y 75° con paso de 0.02° y 2 seg./paso. Algunas muestras fueron barridas con 40 kV-30mA y 4 seg./paso. Los difractogramas fueron analizados con el programa FULLPROF⁽⁶⁾ de refinamiento estructural, determinándose los parámetros de red empleando el método de Rietveld. Los datos cristalográficos de inicio para cada fase fueron extraídos de la literatura. La secuencia de refinamiento se comenzó con el ajuste del corrimiento en 2θ por desplazamiento vertical de la muestra y el ajuste del fondo. Para esto, se utilizó Si elemental agregado a las muestras como patrón interno. Posteriormente se refinaron secuencialmente para cada fase: los factores de escala, las constantes de celda, los parámetros para el cálculo del ancho de altura mitad (FWHM), coeficientes de la función de pico (pseudo Voight), la orientación preferencial, con la función de March.

El tamaño cristalino de $Zr(C,O)$ y $Ti(C,O)$ fue determinado por la medida de los anchos de altura mitad de los picos (200), usando la ecuación de Scherrer y el PC-APD (PW 1877) Analytical Powder Diffraction Software, Version 3.6.

Las pérdidas de peso fueron determinadas por pesada antes y después de la reacción. Las micrografías SEM se realizaron con un microscopio Philips 515.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las ecuaciones teóricas que describen las reacciones que ocurren en estos sistemas son:



donde a,b,c y d son coeficientes estequiométricos y las fases $\{\text{TiC}_a\text{O}_{2-b}\}$ y $\{\text{ZrC}_c\text{O}_{2-d}\}$ son oxycarburos del metal pertenecientes a la arista MC – MO del sistema MC – MO – MN, que denominamos Ti(C,O) y Zr(C,O) respectivamente.

Los resultados obtenidos de la carborreducción del TiO_2 se resumen en la Tabla I. El análisis de esta tabla muestra como producto principal las fases Ti (C,O) en todas las muestras (Figura 3), siendo la única fase obtenida a altas temperaturas y altos contenidos de C.

Tabla I: Fases obtenidas en función de la temperatura y del contenido de carbono para muestras de TiO_2

Temperatura Muestra	1250°C	1350°C	1450°C	1550°C	1650°C
A500	Ti(C,O) [4.281- 4.261] >>>Ti ₃ O ₅	Ti(C,O) [4.292]	Ti(C,O) [4.294- 4.308]	Ti(C,O) [4.301- 4.308]	Ti(C,O) [4.282- 4.296]
A430	Ti(C,O) >>>Ti ₃ O ₅	Ti(C,O) [4.283- 4.296] >>>Ti ₃ O ₅	Ti(C,O)	Ti(C,O)	Ti(C,O) [4.269- 4.288]
A360	Ti(C,O) [4.262- 4.287] >>>Ti ₃ O ₅	Ti(C,O) [4.275- 4.293] >>>Ti ₃ O ₅	Ti(C,O) [4.263- 4.293]	Ti(C,O) [4.285- 4.302]	Ti(C,O) [4.251- 4.276] >>Ti ₃ O ₅ , Ti ₂ O ₃
A280	Ti(C,O) >>>Ti ₃ O ₅	Ti(C,O) [4.276- 4.293] >>Ti ₃ O ₅ , Ti ₂ O ₃ , Ti ₅ O ₉	Ti(C,O) >>Ti ₃ O ₅ , Ti ₂ O ₃	Ti(C,O)	Ti(C,O) >>Ti ₃ O ₅ , Ti ₂ O ₃
A200	Ti(C,O) [4.271- 4.286] >Ti ₃ O ₅	Ti(C,O) [4.274- 4.293] >>Ti ₃ O ₅ , Ti ₂ O ₃	Ti(C,O) [4.266- 4.288] >>Ti ₃ O ₅ , Ti ₂ O ₃	Ti(C,O) [4.259- 4.276] >>>Ti ₂ O ₃	Ti(C,O) [4.244] >> γTi ₃ O ₅ , Ti ₂ O ₃

Nota: [Å]: parámetro a_o.

En el rango de temperatura utilizado en estas experiencias, la fase cúbica Ti(C,O) existe a lo largo de todo el eje TiO – TiC (Figura 4) de la misma manera que las fases cúbica Ti(C,N,O) cubren todo el diagrama triangular (Fig 1).



La tabla I muestra los valores de a_0 obtenidos mediante el método de Rietveld para las fases $Ti(C,O)$. La aparición de rangos de valores en algunos casos es debido a la necesidad de usar varias fases $Ti(C,O)$ para realizar un buen ajuste de ancho de picos.

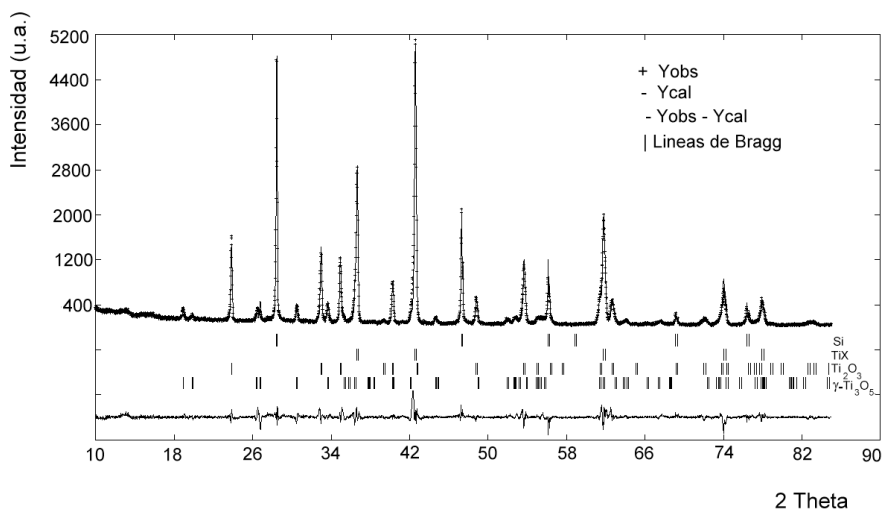


Figura 3: DRX de la muestra A200 tratada a 1650°C

Según se observa en la figura 4, los valores de a_0 que figuran en la tabla I indican que las fases obtenidas contienen aproximadamente entre un 18% y 85% de TiC (en moles) aunque los contenidos de carbón permitirían obtener todo el rango de composiciones (0% - 100% de TiC).

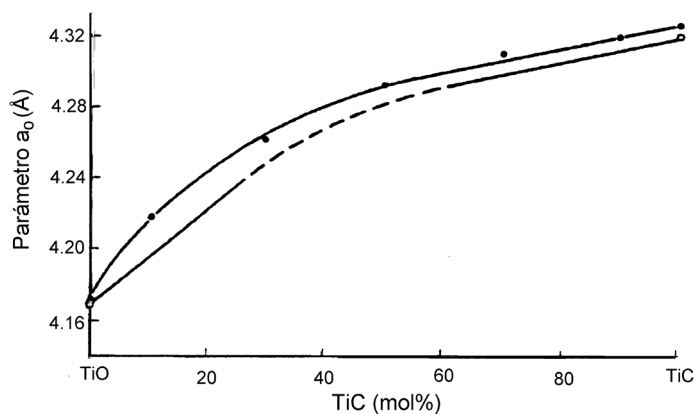


Figura 4: parámetro a_0 vs. TiC (mol %) ⁽³⁾



Los valores de a_0 presentan una tendencia a aumentar (aumento de % TiC) con el aumento del contenido de carbono en las muestras. En cuanto a la variación con la temperatura no se puede establecer una tendencia definida. Esta escasa variación de a_0 con la temperatura puede deberse a la baja pendiente en la figura 4 por lo cual cambios relativamente grandes de composición dan variaciones pequeñas de parámetro cristalino. Contrariamente, la Tabla II, donde se observa la pérdida de peso de las muestras, nos permite ver que la reacción progresa con el mayor contenido de carbono y con el aumento de la temperatura. Siendo los valores obtenidos consistentes con las fases cristalinas detectadas, dentro del error experimental.

Tabla II: Pérdida de peso vs. temperatura para distinto contenido de carbono en muestras de TiO_2

Temperatura	1250°C	1350°C	1450°C	1550°C	1650°C
Muestra					
A500	42.0	45.2	44.8	nd	46.0
A430	40.7	44.8	45.9	45.5	45.2
A360	36.6	37.7	37.9	42.1	42.2
A280	30.6	31.9	34.8	36.3	35.1
A200	24.5	28.3	27.0	36.4	29.3

Las únicas fases secundarias detectadas son óxidos del tipo $\text{Ti}_n\text{O}_{n+2}$ similares a las detectadas por Afir et al. ⁽⁷⁾. Estos óxidos son siempre fases minoritarias, siendo más importantes a bajas temperaturas y en las muestras con bajo contenido de carbono.

En las tablas III y IV se presentan los resultados de la carborreducción de la badeleyita (reacción C) para las 5 muestras estudiadas.

Todas las muestras poseen suficiente carbón para obtener un oxocarburo como única fase (Figura 5). Las composiciones de los oxocarburos estarían teóricamente entre $\text{ZrC}_{0.45}\text{O}_{0.55}$ para B180 y ZrC para B300.

La tabla III muestra la presencia de 3 fases de zirconio. La fase $\text{Zr}(\text{C},\text{O})$, junto



con las dos fases ZrO_2 , la monoclinica (badeleyita sin reaccionar) y la tetragonal en muy pequeñas proporciones. También se observa que a temperaturas inferiores a $1500^\circ C$ el grado de reacción es muy pequeño pues la fase principal es la badeleyita (reactivo), siendo esto consistente con las bajas pérdidas de peso registradas (tabla IV). A temperaturas de $1500^\circ C$, la fase $Zr(C,O)$ se hace más importante siendo la fase principal a las temperaturas mayores

Tabla III: Fases obtenidas en función de la temperatura y del contenido de carbono para muestras de ZrO_2

Temperatura	1400°C	1460°C	1500°C	1600°C	1650°C
Muestra					
B450	ZrO_2 (m) >> $Zr(C,O)$ [4.643, 4.650] >> ZrO_2 (t)	ZrO_2 (m) > $Zr(C,O)$ [4.658, 4.660] >> ZrO_2 (t)	ZrO_2 (m) ~ $Zr(C,O)$ [4.681] >> ZrO_2 (t)	$Zr(C,O)$ >> [4.657, 4.672] ZrO_2 (m) > ZrO_2 (t)	$Zr(C,O)$ [4.682]
B300	ZrO_2 (m) >> $Zr(C,O)$ >> ZrO_2 (t)	ZrO_2 (m) > $Zr(C,O)$ >> ZrO_2 (t)	$Zr(C,O)$ ~ ZrO_2 (m) >> ZrO_2 (t)	$Zr(C,O)$ > ZrO_2 (m) > ZrO_2 (t)	$Zr(C,O)$ >> ZrO_2 (m) > ZrO_2 (t)
B240	ZrO_2 (m) >> $Zr(C,O)$ [4.643, 4.661] >> ZrO_2 (t)	ZrO_2 (m) > $Zr(C,O)$ [4.658, 4.667] >> ZrO_2 (t)	ZrO_2 (m) ~ $Zr(C,O)$ [4.682] >> ZrO_2 (t)	$Zr(C,O)$ > [4.655, 4.668] ZrO_2 (m) > ZrO_2 (t)	$Zr(C,O)$ >> [4.678] ZrO_2 (m) > ZrO_2 (t)
B210	ZrO_2 (m) >> $Zr(C,O)$ >> ZrO_2 (t)	ZrO_2 (m) >> $Zr(C,O)$ >> ZrO_2	$Zr(C,O)$ ~ ZrO_2 (m) >> ZrO_2 (t)	$Zr(C,O)$ > ZrO_2 (m) > ZrO_2 (t)	$Zr(C,O)$ > ZrO_2 (m) > ZrO_2 (t)
B180	ZrO_2 (m) >> $Zr(C,O)$ [4.650, 4.669] >> ZrO_2 (t)	ZrO_2 (m) > $Zr(C,O)$ [4.659, 4.670] >> ZrO_2 (t)	ZrO_2 (m) ~ $Zr(C,O)$ [4.683] >> ZrO_2 (t)	$Zr(C,O)$ > [4.648, 4.659] ZrO_2 (m) > ZrO_2 (t)	$Zr(C,O)$ > [4.672] ZrO_2 (m) > ZrO_2 (t)

Nota: [Å]: parámetro a_0

Esto es correlativo con los valores de pérdida de peso muy superiores, del orden de los esperables en la formación de los oxcarburos puros (pérdidas teóricas entre 27 y 35.3%)

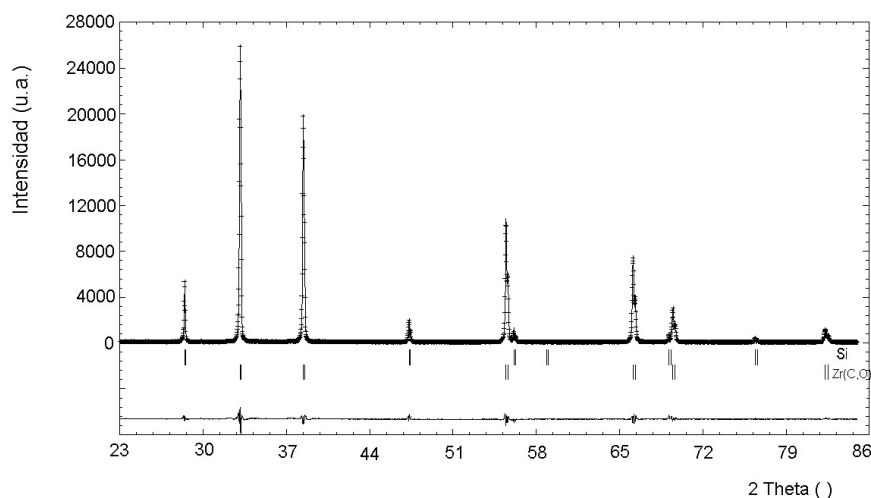


Figura 5: DRX de la muestra B450 tratada a 1650 °C

Los valores de la tabla III presentan poca variación de fases cristalinas en función del contenido de carbono, salvo a temperaturas mayores de 1500° en donde el grado de reducción parece aumentar con el contenido de carbono. La tendencia a aumentar la reducción con la temperatura es clara en todas las muestras.

Los valores de a_0 encontrados muestran que los oxicarburos formados están en el rango de 50 % a 90% molar en ZrC (Figura 6). La aparición de rangos de a_0 se debe al mismo fenómeno descrito para el Ti(C,O).

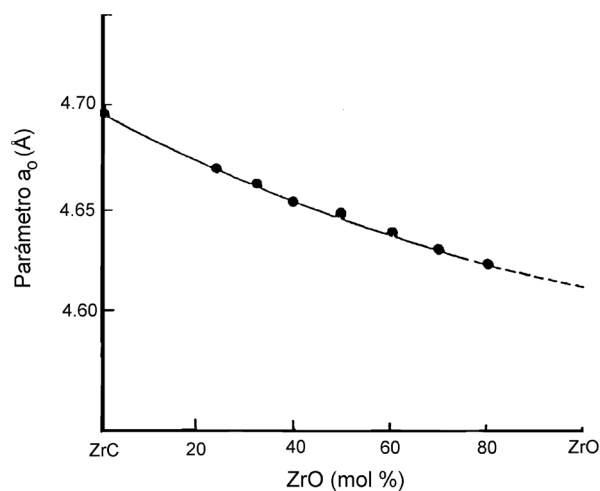


Figura 6: parámetro a_0 vs. ZrO (mol %) ⁽⁴⁾



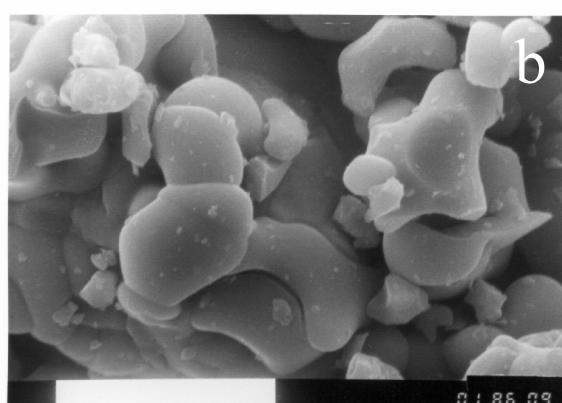
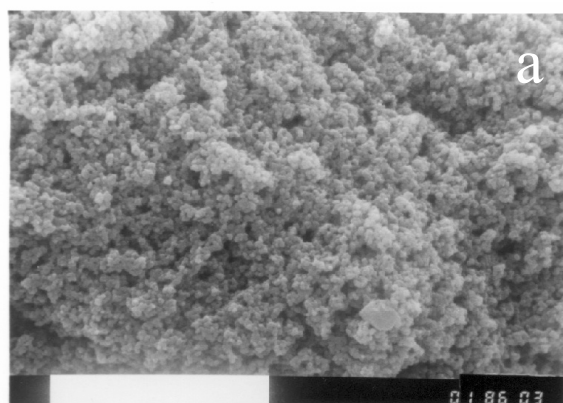
La observación de la tabla IV confirma las tendencias al aumento del grado de reacción con la temperatura y la influencia del contenido de carbono a las temperaturas mayores.

Tabla IV: Pérdida de peso vs. temperatura para distinto contenido de carbono en muestras de ZrO_2

Temperatura	1400°C	1460°C	1500°C	1600°C	1650°C
Muestra					
B450	13.9	12.5	16.6	29.5	36.9
B300	8.7	11.5	15.3	29.9	30.9
B240	8.0	12.0	16.1	18.3	27.1
B210	8.9	12.0	16.2	20.1	23.8
B180	9.6	17.1	17.6	24.4	25.9

Adicionalmente, se calcularon los tamaños de cristal para las fases $Zr(C,O)$ y $Ti(C,O)$ usando el ancho del pico (200). Las dos fases presentaron un comportamiento similar, con valores de tamaño de cristal entre 560 Å y 3000 Å favorecidos por el aumento de la temperatura pero sin una tendencia definida. El análisis de Rietveld muestra que los picos anchos pueden ajustarse bien usando varias fases $M(C,O)$ indicando que los valores “bajos de tamaño de cristal” (picos anchos) se deben en realidad a la superposición de varios picos angostos. Este fenómeno es observable en otros sistemas donde hay fases que poseen composiciones variables y parámetros de red relacionados⁽⁸⁾.

Finalmente, se caracterizaron los productos de reacción mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) observándose las variaciones texturales sufridas respecto a los reactivos. (Figura 7)



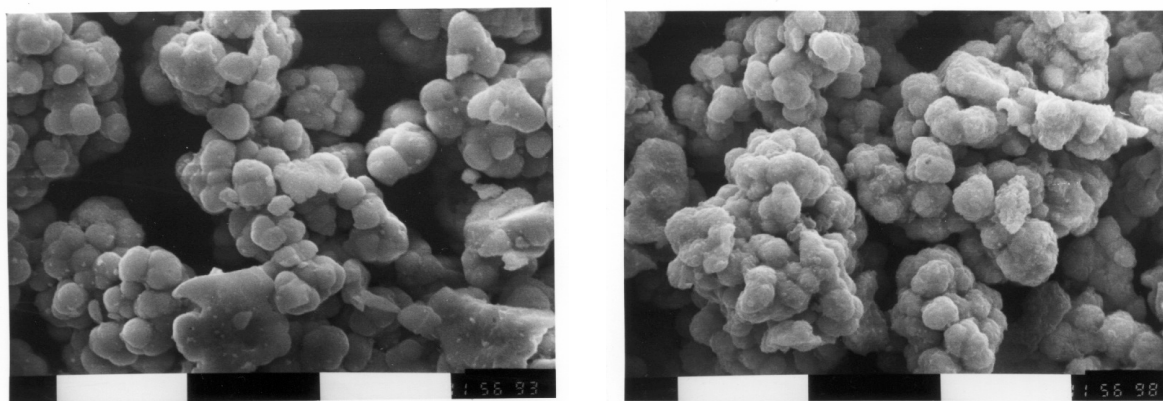


Figura 7: Micrografías (SEM) de los reactivos y productos de reacción.
(escala: barra=10 μm) a) TiO_2 , b) Muestra A200 tratada a 1650°C , c) Badeleyita y
d) Muestra B300 tratada a 1650°C .

Al comparar las muestras de TiO_2 con los productos de reacción se ve un importante crecimiento en el tamaño de partícula indicando sinterización de las mismas. Este fenómeno se observa aún en las muestras de baja temperatura. Además, la morfología de los granos del TiO_2 y los productos es diferente.

En cambio, las muestras B parecen retener la morfología y el tamaño aproximado de la materia prima que les da origen (la badeleyita).

CONCLUSIONES

- 1- Las reacciones de carbo-reducción de óxidos MO_2 son un método adecuado para obtener fases $\text{M}(\text{C},\text{O})$, especialmente en el caso del TiO_2
- 2- La aplicación del método de Rietveld a los difractogramas permite determinar la composición de los oxocarburos a partir de la medida del parámetro a_0 .
- 3- La medida de la pérdida de peso y la difracción de rayos x permiten seguir la evolución de las reacciones de carborreducción.
- 4- La observación por SEM permite ver el distinto comportamiento del TiO_2 y el ZrO_2 respecto a la modificación de su morfología durante estas reacciones.



REFERENCIAS

1. Neumann, G.; Kieffer, R. und Ettmayer, P. Monatshefte für Chemie 103 (1972) p. 1130-1137
2. Constant, K., Kieffer, R. und Ettmayer, P.. Monatshefte für Chemie 106 (1975) 823 - 832.
3. Krainer, H. and Konopicky, K. Berg-und Huttenm. Mh. 92 (1950) 169
4. Kosolapova, T.Y., Fedorus, V.B. Panasyuk, A.D und Kotzina, G.K. Poroschkowaya metall. Nr.1 (1972) 109
5. Young R.A, *The Rietveld Method*. IUCr, Oxford University Press, NY, USA. (1993)
6. Rodriguez-Caravajal, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of XV Congress of the IUCr, Toulouse, France (1990), p.127.
7. Afir, A.; Achour, M. and Saoula, N. Journal of Alloys and Compounds 288 (1999) 124-140
8. Mazzoni, A.D., Aglietti, E.F. and Pereira, E. J. Am. Ceram. Soc. 76, 9 (1993) 2337 – 2340

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF GROUP IVB METALS OXICARBIDES

A.D. Mazzoni* – M.S. Conconi⁺

CETMIC (Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica)
Cno. Centenario y 506. C.C. 49 (B1897ZCA) M.B.Gonnet. Buenos Aires. Argentina.

E-mail: cetmic@netverk.com.ar

* CONICET y UNLP -⁺ CICIPBA.

ABSTRACT

The metals of the group IV B (Ti, Zr, Hf) present a series of carbides and oxycarbides with scientific and technological interest. Many of these compounds belong to the subsystem “MO–MC” of the pseudoternary “MO - MN - MC” system (where M = Ti, Zr or Hf).



In this work compounds belonging to “MO–MC” were prepared by carborreduction reactions of MO₂ oxides in Argón atmosphere, using temperatures from 1250 to 1650°C and reaction times of 120 min.

The reaction products were characterized by X-ray diffraction (DRX), calculating their cell constants by means of the Rietveld method. Scanning Electronic Microscopy (SEM) was used in the characterization of powdered materials. Additionally, the carborreduction reaction was followed by weight loss.

Key words: Carborreduction, anatase, badeleyite, oxycarbides, carbides.